

①

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-183025

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

C09D 5/03

B05D 3/06

B05D 7/24

(21)Application number : 08-357692

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.12.1996

(72)Inventor : FUJIMOTO MASAHIRO

## (54) METHOD FOR FORMING COATING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To give a coating film excellent in smoothness and shorten the cure time to thereby improve the productivity in coating without sacrificing the shelf life of a powder coating material at a high temperature and the strength of coating film, by using a photo-setting powder coating material and combining a step of thermally melting the coating material and smoothing the coating film with a step of photo-setting by irradiation with light in a method for forming a coating film on the surface of an object by using a powder coating material.

SOLUTION: The photo-setting powder coating material comprises essentially a heat-softenable bonding resin having a number-average molecular weight of usually at least 500, preferably 500-15,000, a glass transition point (T<sub>g</sub>) of usually 20-100° C, preferably 30-80° C, and usually at least two, preferably at least 5, photopolymerizable functional groups in the molecule, and a photopolymerization initiator. Examples of the heat-softenable bonding resin used include a resin having at least two functional groups undergoing photo-induced cationic polymerization in the molecule, and a resin having at least two functional groups undergoing photo-induced radical polymerization in the molecule.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-183025

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 D 5/03		C 0 9 D 5/03	
B 0 5 D 3/06		B 0 5 D 3/06	C
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 T

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-357692	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成8年(1996) 12月26日	(72) 発明者	藤本 正弘 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 粉体塗料の耐熱保存性および塗膜強度を犠牲にすることなく、平滑性に優れた塗膜が得られ、しかも従来の熱硬化性粉体塗料に比べ、硬化時間を短縮することで塗装の生産性を向上することができる塗膜形成方法を提供する。

【解決手段】 粉体塗料を用いて被塗物表面に塗装を形成させる方法において、光硬化性粉体塗料を用い、加熱による塗料の熔融および平滑化工程と光照射による光硬化工程とを組み合わせることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉体塗料を用いて被塗物表面に塗膜を形成させる方法において、光硬化性粉体塗料（A）を用い、加熱による塗料の溶融および平滑化工程と光照射による光硬化工程とを組み合わせることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 少なくとも光照射による硬化が完了する前に、加熱による塗料の溶融および平滑化を完了させる請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項3】 光硬化性粉体塗料（A）が、少なくとも500の数平均分子量と20～100℃のガラス転移点とを有し、光硬化性官能基を分子内に2個以上有する熱軟化性結着樹脂（a）、および光重合開始剤（b）を必須成分として含有する組成物からなる請求項1または2記載の塗膜形成方法。

【請求項4】 （a）が光カチオン重合性官能基を分子内に2個以上有する熱軟化性結着樹脂（a1）であり、（b）が光カチオン重合開始剤（b1）である請求項3記載の塗膜形成方法。

【請求項5】 光カチオン重合性官能基が、プロベニルエーテル基、ビニルエーテル基、脂環式エポキシ基およびグリシジル基から選ばれる少なくとも1種の基である請求項4記載の塗膜形成方法。

【請求項6】 （a）が光ラジカル重合性官能基を分子内に2個以上有する熱軟化性結着樹脂（a2）であり、（b）が光ラジカル重合開始剤（b2）である請求項3記載の塗膜形成方法。

【請求項7】 （A）に、さらに熱硬化性樹脂（c）を含有させて光硬化と共に熱硬化を行わせる請求項1～6いずれか記載の塗膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光硬化性を有する粉体塗料を用いた塗膜形成方法に関する。更に詳しくは、光硬化性を有する粉体塗料を用いて、少なくとも、加熱による溶融・平滑化工程および光照射による光硬化工程を組み合わせることで、短時間で硬化し、かつ、表面平滑性の優れた塗膜を得ることのできる塗膜形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題に対する関心が高まる中、環境に対する影響の大きい有機溶剤の規制が強まっている。塗料分野においてもこの動きは同様であり、脱溶剤型塗料として粉体塗料は有力な候補として位置づけられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在の主流である熱硬化性粉体塗料は固体状の粉末塗料を塗装後加熱溶融して連続皮膜を形成させつつ硬化反応を行わせるものであり、熱溶融とほぼ同時に硬化反応が開始す

るため、溶融塗料の粘度が上昇し、十分に平滑な塗膜の仕上がりを得るのが難しいという欠点があった。この問題の解決方法として粉体塗料の結着樹脂の分子量を低下させることで塗料の溶融粘度を下げる方法があるが、この方法では、分子量の低下に伴って粉体塗料の耐熱保存性が悪化し、また、得られた塗膜の強度も低下する欠点があった。

【0004】本発明の目的は、上記現状に鑑み、粉体塗料の耐熱保存性および塗膜強度を犠牲にすることなく、平滑性に優れた塗膜が得られ、しかも従来の熱硬化型粉体塗料に比べ、硬化時間を短縮することで塗装の生産性を向上させることができる塗膜形成方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、粉体塗料を用いて被塗物表面に塗膜を形成させる方法において、光硬化性粉体塗料（A）を用い、加熱による塗料の溶融および平滑化工程と光照射による光硬化工程とを組み合わせることを特徴とする塗膜形成方法である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる光硬化性粉体塗料（A）は、通常500以上、好ましくは500～15000の数平均分子量と、通常20～100℃、好ましくは30～80℃のガラス転移点（T<sub>g</sub>）とを有し、かつ光重合性官能基を分子内に通常2個以上、好ましくは5個以上有する熱軟化性結着樹脂（a）と、光重合開始剤（b）とを必須成分としてなる粉体塗料である。

（a）の数平均分子量が500未満では塗料に使用した際の塗膜強度が十分でない。また、（a）のT<sub>g</sub>が20℃未満では粉体塗料にした際、室温での粉体同士のプロッキングが起こるなど、保存安定性が悪化し、100℃を越えると塗膜の平滑性が不十分となる。

【0007】上記（a）としては、光カチオン重合性官能基を分子内に2個以上有する樹脂（a1）、光ラジカル重合性官能基を分子内に2個以上有する樹脂（a2）、光カチオン重合性官能基と光ラジカル重合性官能基とを有する樹脂（a3）、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちでは光重合反応が空気中の酸素に阻害されにくい点で（a1）および（a3）が好ましく、（a1）が特に好ましい。

【0008】上記（a1）における光カチオン重合性官能基としては、プロベニルエーテル基、ビニルエーテル基、脂環式エポキシ基、グリシジル基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、ビニリデン基などが挙げられるが、光開始重合反応速度の点で優れ、好ましいのは、プロベニルエーテル基、ビニルエーテル基、脂環式エポキシ基およびグリシジル基であり、特に好ましいのは、プロベニルエーテル基である。

【0009】該(a1)のうちプロベニルエーテル基を含有する樹脂としては、(イ)アリルエーテル基含有ビニルモノマーを他のビニルモノマーと共重合させた後アリル基をプロベニル転位させて得るプロベニルエーテル基含有ビニル樹脂；(ロ)アリルエーテル基含有ビニルモノマーをプロベニル転位させてプロベニルエーテル基含有ビニルモノマーとした後他のビニルモノマーと共重合させて得るプロベニルエーテル基含有ビニル樹脂；

(ハ)アリルエーテル基含有ジオール成分を他のジオール成分とともにジカルボン酸エステルと縮合させてアリルエーテル基含有ポリエステル樹脂とした後アリル基をプロベニル転位させて得るプロベニルエーテル基含有ポリエステル樹脂；(ニ)アリルエーテル基含有ジオール成分をプロベニル転位させてプロベニルエーテル基含有ジオール成分とした後他のジオール成分とともにジカルボン酸エステルと縮合させて得るプロベニルエーテル基含有ポリエステル樹脂；(ホ)アリルエーテル基含有ジオール成分を他のジオール成分とともにジイソシアネート成分とウレタン化反応させた後アリル基をプロベニル転位させて得るプロベニルエーテル基含有ポリウレタン樹脂；(ヘ)アリルエーテル基含有ジオール成分をプロベニル転位させてプロベニルエーテル基含有ジオール成分とした後他のジオール成分とともにジイソシアネート成分とウレタン化反応させて得るプロベニルエーテル基含有ポリウレタン樹脂；(ト)アリルエーテル基含有ジアミン成分を他のジアミン成分とともにジカルボン酸成分と脱水縮合させた後アリル基をプロベニル転位させて得るプロベニルエーテル基含有ポリアミド樹脂；(チ)アリルエーテル基含有ジアミン成分をプロベニル転位させてプロベニルエーテル基含有ジアミン成分とした後他のジアミン成分とともにジカルボン酸成分と脱水縮合させて得るプロベニルエーテル基含有ポリアミド樹脂；

(リ)アリルエーテル基含有ジグリシジル成分を他のジグリシジル成分とともに開環反応させて、アリル基含有エポキシ樹脂とした後アリル基をプロベニル転位させて得るプロベニルエーテル基含有エポキシ樹脂；(ヌ)アリルエーテル基含有ジグリシジル成分をプロベニル転位させてプロベニルエーテル基含有ジグリシジル成分とした後他のジグリシジル成分とともに開環反応させて得るプロベニルエーテル基含有エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ホ)および(ヘ)であり、特に好ましいものは、(ロ)および(ヘ)である。

【0010】上記(a2)における光ラジカル重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基等が挙げられるが、光開始重合反応速度の点で好ましいのはアクリロイル基である。

【0011】該(a2)のうちアクリロイル基を含有する樹脂としては、たとえば、(イ)アクリロイル基含有ビニルモノマーを他のビニルモノマーと共重合させて得

るアクリロイル基含有ビニル樹脂；(ロ)アクリロイル基含有ジオール成分を他のジオール成分とともにジカルボン酸エステルと縮合させて得るアクリロイル基含有ポリエステル樹脂；(ハ)アクリロイル基含有ジオール成分を他のジオール成分とともにジイソシアネート成分とウレタン化反応させて得るアクリロイル基含有ポリウレタン樹脂；(ニ)アクリロイル基含有ジアミン成分を他のジアミン成分とともにジカルボン酸成分と脱水縮合させて得るアクリロイル基含有ポリアミド樹脂；(ホ)アクリロイル基含有ジグリシジル成分を他のジグリシジル成分とともに開環反応させて得るアクリロイル基含有エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(イ)、(ロ)および(ハ)である。

【0012】上記(a3)は、例えば上記(a1)に例示した光カチオン重合性官能基を含有したモノマーと上記(a2)に例示した光ラジカル重合性官能基を含有したモノマーを共重合させることにより得られる。具体例としては、(イ)プロベニルエーテル基およびアクリロイル基含有ビニル樹脂；(ロ)プロベニルエーテル基およびアクリロイル基含有ポリエステル樹脂；(ハ)プロベニルエーテル基およびアクリロイル基含有ポリウレタン樹脂；(ニ)プロベニルエーテル基およびアクリロイル基含有ポリアミド樹脂；(ホ)プロベニルエーテル基およびアクリロイル基含有エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(イ)、(ロ)および(ハ)である。

【0013】光重合開始剤(b)としては、光カチオン重合開始剤(b1)および/または光ラジカル重合開始剤(b2)が用いられる。すなわち光重合性結着樹脂(a)が(a1)の場合は(b1)が用いられ、(a)が(a2)の場合は(b2)が用いられる。また、(a)が(a3)の場合または(a1)と(a2)との混合系の場合は(b1)と(b2)とを併用して用いられる。

【0014】上記(b1)としては、光照射によりルイス酸を発生するアリールジアゾニウム塩、プレニルステッド酸を発生するジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、トリアリールセレノニウム塩等が挙げられる。上記(b2)としては、1, 3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゼン、3, 3', 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のパーオキシ酸エステル、ビスイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、ジフェニルヨードニウム塩、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン等が挙げられる。

【0015】(a)と(b)の配合比は(a)の光重合性官能基の含有量、その種類等によって適宜選択できるが、(b)の量は(a)と(b)の合計重量に対して通常0.01~10重量%、好ましくは0.5~5重量%

である。

【0016】本発明で用いられる光硬化性粉体塗料

(A)の製造方法については特に制限はないが、たとえば、クリア系粉体塗料の場合、所定割合の(a)、

(b)およびその他の添加剤をヘンシェルミキサー等で予備混合した後、これらの混合物を押し出し機または混練装置で通常70〜140℃、好ましくは80〜120℃の温度で熔融混合して均一化し、次いで冷却して固化させる。得られる固体を公知の方法で粉砕し、粗大粒子のもの、好ましくは少なくとも0.1mm以上の粒度のもの、を分級除去することでクリア系の粉体塗料が得られる。エナメル系の場合、上記予備混合時に例えば白色塗料の場合酸化チタンを(a)に対して20〜40%混合し、上記と同様の操作をすることで白色のエナメル粉体塗料が得られる。

【0017】また、上記光硬化性粉体塗料(A)は、必要により公知の光増感剤、熱安定剤、レベリング剤およびその他の添加剤を含有することができる。光カチオン重合増感剤としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、コロネン、フェノチアジン等の芳香族化合物を挙げることができる。光ラジカル重合増感剤としてはチオピリウム塩、メロシアン、キノリン、スチルキノリン、アリールケトン類、芳香族ケトン類、ケトクマリン誘導体などを挙げることができる。

【0018】また、上記(A)には公知の熱硬化性粉体塗料に用いられる熱硬化性組成物を含有させて光硬化と共に熱硬化を行わせることができる。該(c)としては例えば、(イ)多価カルボン酸を硬化剤とするグリシジル基含有アクリル樹脂；(ロ)エポキシ樹脂を架橋剤とするカルボキシ基含有アクリル樹脂；(ハ)変性メラミン樹脂を硬化剤とする水酸基含有ポリエステル樹脂；(ニ)ブロックイソシアナートを硬化剤とする水酸基含有ポリエステル樹脂および(ホ)トリグリシジルイソシアメレートと硬化剤とするカルボキシ基含有ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【0019】本発明における粉体塗料の溶融・平滑化工程で用いられる熱源としては、赤外線、遠赤外線、電磁\*

\*波および熱風等が適宜使用でき、好ましいのは赤外線、遠赤外線および熱風である。

【0020】塗膜の光硬化工程で用いられる光源としては、水銀灯(低圧、高圧、超高圧)、水素ランプ、重水素ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、蛍光灯、He-Cdレーザー等が適宜使用でき、好ましいのは高圧水銀灯である。また、光の波長は通常200〜750nm、好ましくは200〜450nmであり、照射量は通常10〜1000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは100〜500mJ/cm<sup>2</sup>である。

【0021】つきに本発明の塗膜形成方法について具体的に説明する。光硬化性粉体塗料(A)を公知の粉体塗料塗装機、例えば静電塗装機を用いて被塗物に塗装し、赤外線等の熱源を用いて通常130〜220℃、好ましくは140〜180℃に加熱して塗料を溶融・平坦化させた後、続いて高圧水銀灯等により1〜60秒間紫外線照射を行い、光硬化を行う。

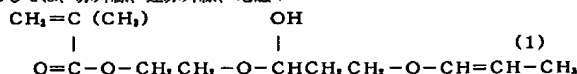
【0022】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0023】[光カチオン重合性官能基を有するモノマーの合成]

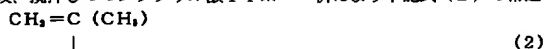
製造例1

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にヒドロキシethylメタクリレート130部(1.0モル)および反応促進剤「ルベアックDMP-30」(2.4、6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール：ナカライテスク株式会社製)0.2部を入れ100℃に昇温後窒素ガスを液中バブリング下、攪拌しつつグリシジルプロベニルエーテル114部(1.0モル)を、2時間かけて滴下した。更に100℃で2時間反応せしめプロベニルエーテル基をもつビニル系モノマー(a-1)244部を得た。このものはIRおよびNMR分析により下記式(1)の構造を有する化合物であることを確認した。



【0024】製造例2

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にヒドロキシethylビニルエーテル102部(0.9モル)、硫酸1.5部、ヒドロキノン0.18部を入れ、120℃に昇温後、攪拌しつつメタクリル酸11※



【0025】製造例3

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応

※2部(1.3モル)を3時間かけて滴下した。その後、15%水酸化ナトリウム水溶液にて中和、水洗、分液を行いビニルエーテル基をもつビニル系モノマー(a-2)162部を得た。このものは、IRおよびNMR分析により下記式(2)の構造を有することを確認した。

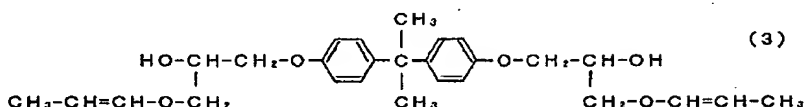
槽中にビスフェノールA228部(1.0モル)および反応促進剤「ルベアックDMP-30」0.4部を入れ

100℃まで昇温し、窒素液中バブリング下、攪拌しながらグリシジルプロペニルエーテル228部(2.0モル)を2時間かけて滴下した。更に100℃で4時間反応せしめプロペニルエーテル基を有する2官能のアルコール(a-3)456部を得た。このものは、IRおよび\*

\*びNMR分析により下記式(3)の構造を有することを確認した。

[0026]

[化1]



[0027] [光カチオン重合性基含有樹脂の合成]

#### 製造例4

1リットルのガラス製オートクレーブ中にキシレン200部およびイソプロピルアルコール200部を仕込み十分に窒素置換し100℃に昇温後、攪拌しつつメチルメタクリレート210部、スチレン125部、製造例1で得たビニル系モノマー(a-1)165部及びアゾビスイソブチロニトリル15部の混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後同温度で1時間保持することによって重合を完結させた後キシレンおよびイソプロピルアルコールを留去し、光カチオン重合性基含有ビニル樹脂(A-1)を得た。(A-1)のT<sub>g</sub>は55℃、数平均分子量は5400、重量平均分子量12000、125℃における熔融粘度は40Pa・sであった。

[0028] 製造例5

実施例1と同様の反応装置にキシレン200部およびイソプロピルアルコール200部を仕込み、十分に窒素置換し、100℃に昇温後、攪拌しつつメチルメタクリレート225部、スチレン150部、製造例2で得たビニル系モノマー(a-2)125部及びアゾビスイソブチロニトリル15部の混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後同温度で1時間保持することによって重合を完結させた後、キシレンおよびイソプロピルアルコールを留去し、光カチオン重合性基含有ビニル樹脂(A-2)を得た。(A-2)のT<sub>g</sub>は57℃、数平均分子量は4800、重量平均分子量11000、125℃における熔融粘度は50Pa・sであった。

[0029] 製造例6

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(水酸基価320)400部、製造例3で得た2官能アルコール(a-3)370部、テレフタル酸ジメチル230部およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で180℃で4時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で3時間反応せしめ、光カチオン重合性基含有ポリエステル樹脂(A-3)924部を得た。(A-3)のT<sub>g</sub>は54℃、数平均分子量は5000、重量平均分子量は12000、125℃における熔融粘度は40Pa

・sであった。

[0030] 実施例1

製造例4で得られた光カチオン重合性基含有ビニル樹脂(A-1)100部に光カチオン重合開始剤「UVI-6990」(ユニオンカーバイド社製)1部および塗面調整剤「モダフロ」(モンサント社製)1部を加え、100℃で加熱ニーダーを用いて混練し、冷却後、粒径20~150μmに粉碎しクリアー粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を静電粉体塗装機「PG-1」(松尾産業製)を用いて、焼酎垂鉛処理銅板に静電塗装を行い、塗装板を160℃で10分間加熱し、次いで紫外線ランプで紫外線照射(80W、距離10cm、3秒)し、塗膜厚80μmの硬化塗膜板を得た。この硬化塗膜板は塗膜表面の平滑性に優れ、鉛筆硬度試験結果は2Hを示した。

[0031] 実施例2

実施例1において、(A-1)に代えて製造例5で得られた光カチオン重合性基含有ビニル樹脂(A-2)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、塗膜厚80μmの硬化塗膜板を得た。この硬化塗膜板は塗膜表面の平滑性に優れ、鉛筆硬度試験結果は2Hを示した。

[0032] 実施例3

実施例1において、(A-1)に代えて製造例6で得られた光カチオン重合性基含有ポリエステル樹脂(A-3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、塗膜厚80μmの硬化塗膜板を得た。この硬化塗膜板は塗膜表面の平滑性に優れ、鉛筆硬度試験結果はHを示した。

[0033]

【発明の効果】本発明の光硬化性粉体塗料を用いた塗膜形成方法は、塗料の熔融と硬化反応を完全に分離することで粉体塗料の保存安定性および塗膜の強度を犠牲にすることなく、表面平滑性の優れた塗膜を得ることができる。また、加熱時間は粉体塗料の熱熔融に必要な時間のみ(通常10分以内)であり、光硬化に要する時間はきわめて短時間(通常1分以内)であるため、従来の硬熱硬化性粉体塗料を用いた塗膜形成方法(通常20~30分)に比べ熔融硬化時間が大幅に短縮できる。